



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 83105112.3

⑪ Int. Cl.³: C 07 C 31/08
C 07 C 29/136

⑭ Anmel dag: 24.05.83

⑬ Priorität: 04.06.82 DE 3221077

⑫ Erfinder: Anderlohr, Axel, Dr.
Bruehler Ring 25
D-6800 Mannheim(DE)

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.02.84 Patentblatt 84/7

⑫ Erfinder: Blei, Peter
Berliner Strasse 16
D-6702 Bad Duerkheim(DE)

⑬ Benannte Vertragstaaten:
BE DE FR GB IT, NL

⑫ Erfinder: Eigenberger, Gerhart, Dr.
Deldesheimer Strasse 21
D-6730 Neustadt(DE)

⑬ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑫ Erfinder: Hoeppner, Bernd, Dr.
Muehlweg 24
D-6730 Neustadt(DE)

⑫ Erfinder: Schuster, Ludwig, Dr.
Weinheimer Strasse 44
D-6703 Limburgerhof(DE)

⑫ Erfinder: Kalbel, Gerd
Robert-Bosch-Strasse 4
D-6840 Lampertheim(DE)

⑫ Erfinder: Mueller, Franz-Josef
Mueller-Thurgau-Weg 1
D-6706 Wachenheim(DE)

⑫ Erfinder: Steiner, Wolfgang, Dr.
Haupstrasse 38
D-6701 Friedelsheim(DE)

⑬ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ethanol.

⑭ Herstellung von Ethanol durch Hydrierung von Essigsäure unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur, indem man hierzu einen überwiegend Cobalt enthaltenden Katalysator als Kontakt verwendet und daß man Essigsäure und Wasserstoff im Bereich von 210 bis 330°C und 10 bis 350 bar unter solchen Bedingungen durch den Reaktor leitet, daß sich hierbei keine flüssige Phase ausbildet.

"Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ethanol"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ethanol durch 5 katalytische Hydrierung von Essigsäure mit Wasserstoff unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur.

Es ist allgemein bekannt, Carbonsäuren katalytisch zu den entsprechenden Alkoholen zu hydrieren, jedoch ist die 10 Hydrierung von Essigsäure bisher noch nicht befriedigend gelungen.

Verwendet man hierzu Ruthenium-Katalysatoren (US-PS 2 607 807 und die entsprechende Arbeit in J. Chem. Soc. Band 77, 1955, S. 3766), so betragen die Ausbeuten 15 trotz des extrem hohen Drucks von 700 bis 950 bar höchstens 88 % und bei dem geringeren Druck von 200 bar ist die Ausbeute von 41 % für technische Zwecke indiskutabel.

20 Ebenso unbefriedigend verläuft die Reaktion mit Rhenium-Katalysatoren (J. Org. Chem. Band 23, 1959, S. 1850). Die Ethanolausbeute beträgt hier günstigstenfalls nur rd. 40 % (59 %, bezogen auf 68 % Umsatz) und muß zudem mit der unwirtschaftlich langen Verweilzeit von 60 Stunden erkauft 25 werden. Verschärft man die Reaktionsbedingungen zugunsten technisch sinnvoller Verweilzeiten, so sinkt die Ausbeute auf 16 %.

Sieht man von den mangelhaften Ergebnissen bei den vorgenannten Verfahren ab, so sind diese auch deswegen nachteilig, weil sie teure Katalysatoren erfordern. Die Entwicklung auf dem Gebiet der Carbonsäurehydrierung erstreckte sich daher in der Folgezeit auf die Verwendung 30 billigerer Kontakte, darunter vor allem solcher Kataly-

ten. Hiermit lassen sich zwar höhere Carbonsäuren erfolgreich zu den Alkoholen hydrieren, nicht aber die Essigsäure, wie aus der einschlägigen Patentliteratur indirekt hervorgeht. So betrifft die DE-PS 12 35 879 allgemein die 5 Hydrierung von Carbonsäuren unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Cobalt enthaltenden Katalysatoren, jedoch ist die Hydrierung von Essigsäure in keinem der vierzehn Ausführungsbeispiele beschrieben.

10 Ähnlich verhält es sich mit dem Verfahren der DE-OS 19 21 848 - kontinuierliche Hydrierung von Carbonsäuren mit Cobalt-Katalysatoren bei 135 bis 350°C - deren experimenteller Teil ausschließlich die Hydrierung der Pelargonsäure zu Nonanol betrifft, und auch das Verfahren 15 der DE-OS 23 21 101 - Verwendung von Co/Mo-Katalysatoren - wird lediglich für den Fall der Hydrierung eines Gemisches aus Hydroxycapronsäure und Adipinsäure näher erläutert.

20 Wenngleich die Essigsäure in den drei letztgenannten Patentveröffentlichungen erwähnt ist, so ist ihre Hydrierung doch nicht experimentell belegt. Der Grund hierfür ist nicht angegeben, stellt sich aber schnell heraus, wenn man versucht, die Essigsäure nach den allgemeinen Vorschriften der Patentveröffentlichungen zu hydrieren: die 25 Essigsäure ist nämlich unter den erforderlichen scharfen Reaktionsbedingungen so korrosiv, daß sie den Cobalt-Kontakt binnen kurzem zerstört.

30 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, die Essigsäurehydrierung mittels Cobalt enthaltender Katalysatoren unter Vermeidung dieses Nachteils zu verbessern und damit technisch-wirtschaftlich nutzbar zu machen.

Demgemäß wurde ein kontinuierliches Verfahren zur Her-

erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierzu einen überwiegend Cobalt enthaltenden Katalysator als Kontakt verwendet und daß man Essigsäure und Wasserstoff im 5 Bereich von 210 bis 330°C und 10 bis 350 bar unter solchen Bedingungen durch den Reaktor leitet, daß sich hierbei keine flüssige Phase ausbildet.

Die Erfindung beruht auf der überraschenden Beobachtung, 10 daß die an sich äußerst aggressive Essigsäure ihre korrosive Eigenschaft in der Gasphase praktisch vollständig verliert. Das Verfahren lässt infolgedessen nicht nur den Kontakt unbeschädigt, sondern es macht auch die Verwendung teurer Metalle oder Metall-Legierungen als 15 Materialien für den Reaktor und Reaktorzubehör entbehrlich.

Die Maßgabe, die Hydrierung unter Vermeidung einer Flüssigphase vorzunehmen, bedeutet, daß Druck und Temperatur in 20 einem bestimmten funktionalen Zusammenhang stehen müssen. Da in diese Funktion außerdem noch die Konzentrationen aller Reaktionspartner - Wasserstoff, Essigsäure, Ethanol, Wasser, Ethylacetat - eingehen, die im Rahmen der Betriebsweise mit und ohne Rückführung des Reaktoraustrages ihrerseits variabel sind, ist es schwierig, Druck und Temperatur zu berechnen, zumal die Ausbildung einer Flüssigphase 25 auch vom Strömungszustand des Gasgemisches abhängt. Statt dessen empfehlen sich einige Vorversuche mit einer Versuchssapparatur, welche es gestattet, den Aggregatzustand 30 des Reaktionsgemisches zu beobachten.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Druck und steigender Temperatur zunimmt, arbeitet man vorzugsweise im Bereich von 40 bis 120 bar und 230 bis 270°C. Oberhalb 35

stoffen wie hauptsächlich Methan bemerkbar. Zumindest im oberen Druck- und Temperaturbereich liegt das Reaktionsgut in überkritischem Zustand vor, so daß sich eine Flüssigphase nicht mehr bilden kann.

5 Die zu verwendenden Katalysatoren sollen überwiegend, also mindestens zu 50 Gew.%, aus Cobalt bestehen. Reines Cobalt erfüllt zwar auch seinen Zweck, jedoch haben sich weitere Katalysatorkomponenten wie Kupfer, Mangan, Chrom, Molybdän und Phosphorsäure als vorteilhaft erwiesen.

10 Man stellt die Katalysatoren, die an sich z.B. aus der DE-PS 12 35 879 bekannt sind, in üblicher Weise aus dem entsprechenden Gemisch der Metalloxide und gegebenenfalls 15 weiterer Komponenten, z.B. Phosphorsäure, her, indem man diese Gemische einige Stunden lang im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei die Oxide größtenteils zu den Metallen reduziert werden. Neben den aktiven Bestandteilen können die Katalysatoren auch noch sonstige, im wesentlichen inerte 20 Materialien wie Aluminiumoxid oder Kieselsäure enthalten.

25 Man kann die Katalysatoren als Trägerkatalysatoren oder vorzugsweise als Substanzkatalysatoren einsetzen: Trägerkatalysatoren werden zweckmäßigerweise durch ein- oder mehrmaliges Imprägnieren des Trägermaterials - vorzugsweise Aluminiumoxid oder Kieselsäure - mit einer wässrigen Lösung der Metallsalze, vorzugsweise der Niträte, hergestellt. Nach dem Imprägnieren und Trocknen wird die Masse erhitzt, wobei die Metallsalze in die Metalloxide übergehen, und anschließend werden die Oxide mit Wasserstoff 30 wie im Falle der Substanzkatalysatoren größtenteils zu den Metallen reduziert.

"Gut geeignete Katalysatoren sind beispielsweise solche, in denen die Mengen der aktiven Komponenten aus folgenden Bereichen gewählt sind:

- 5 50 bis 80 Gew.% Co
- 10 bis 30 Gew.% Cu
- 0 bis 10 Gew.% Mn
- 0 bis 5 Gew.% Mo
- 0 bis 5 Gew.% Phosphorsäure

10 Die für die Hydrierung erforderliche Menge des Katalysators hängt von den Reaktionsbedingungen und von dessen Aktivität ab, die ihrerseits eine Funktion der Teilchengröße und der Oberfläche ist. Für eine strömungsgünstige
15 Festbettschüttung empfehlen sich Teilchen von 2 bis 5 mm Höhe und Durchmesser, sei es in Form von Substanzkatalysatoren oder in Form von Trägerkatalysatoren mit einem Gehalt von 10 bis 20 Gew.% an aktiver Masse.

20 Mit einer Schüttung von 1 l derartiger Teilchen lassen sich bei 250°C und 100 bar pro Stunde etwa 0,1 bis 0,7 kg Essigsäure hydrieren.

25 Als Reaktor kann ein Rohrreaktor oder, wegen der besseren Temperaturführung, vorzugsweise ein Rohrbündelreaktor verwendet werden. Die recht erhebliche Reaktionswärme kann im Falle des Rohrbündelreaktors durch Außenkühlung und im Falle des Rohrreaktors durch Innenkühlung mittels Kühl-
schlangen abgeführt werden. Verwendet man einen Rohrreaktor,
30 kann es sich auch empfehlen, das Einsatzstoffgemisch aus Wasserstoff und Essigsäure mit dem Reaktoraus-trag zu verdünnen, welchem in einem üblichen externen Kreislauf die Wärme entzogen wird. Hierbei beträgt das Gewichtsverhältnis der rückgeführten Stoffe zu frischer
35

Vorzugsweise führt man Wasserstoff und Essigsäure im Gleichstrom durch den Reaktor. Hierbei empfiehlt es sich, die Essigsäure gasförmig in den Reaktor zu geben. Allerdings ist auch eine flüssige Zuführung möglich, da die Essigsäure unter den Reaktionsbedingungen augenblicklich verdampft und hierdurch bereits einen Teil der Reaktionswärme aufnimmt. Da der Katalysator andererseits nicht mit flüssiger Essigsäure in Berührung kommen soll, ist es im letzten genannten Fall zweckmäßig, den Reaktor nicht gänzlich mit dem Kontakt zu füllen. Der Abstand des Kontaktes zur Einlaßstelle der Essigsäure ergibt sich aus der Verdampfungsgeschwindigkeit und der Strömungsgeschwindigkeit.

Als Reaktormaterialien eignen sich normale Edelstähle, z.B. [®]17-4-P-V-Stähle.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die praktisch vollständige Hydrierung der Essigsäure, wobei man das Ethanol in über 95 %iger Ausbeute erhält. Daneben erhält man noch etwas Ethylacetat, geringe Mengen sonstiger Nebenprodukte sowie rd. 30 Gew.% Wasser, bezogen auf die Essigsäure. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches auf Ethanol kann wie üblich vorgenommen werden.

Im Rahmen der Bestrebungen, Ethanol aus Methanol, Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu gewinnen, stellt das erfindungsgemäße Verfahren die erfolgreiche Bewältigung des kritischen Teilschrittes der Essigsäurehydrierung dar.

30 Beispiel

Durch einen mit Katalysator gefüllten Versuchsreaktor von 2 m Höhe und 4 cm lichter Weite, der mit Edelstahl ausgekleidet war, wurden bei 250°C und einem Gesamtdruck von 270 mm atml. ständig

10 0,5 kg Eisessig hydriert, der zusammen mit 2,5 Nm dem Wasserstoff von oben in den Reaktor gegeben wurde. Beim Eintritt in den Reaktor verdampfte die flüssig einge-
leitete Beschickung augenblicklich, so daß am Katalysator-
bett keine flüssige Phase entstehen konnte. Wie in einer
Modellapparatur, die mit einem Sichtfenster versehen war,
festgestellt wurde, kann sich unter den angegebenen Re-
aktionsbedingungen keine Flüssigphase ausbilden.

15 10 Die austretenden Gase wurden unter Druck in einem externen Kühler gekühlt, wonach pro Stunde rd. 520 g flüssiges Re-
aktionsgemisch anfielen. Dieses Gemisch bestand aus

15 15 68,2 Gew.% Ethanol
29,0 Gew.% Wasser
1,4 Gew.% Ethylacetat
0,5 Gew.% n-Butanol
0,2 Gew.% Essigsäure und
0,7 Gew.% sonstigen Produkten

20 20 Dies entspricht einer Ethanolausbeute von 97 %, die über die Versuchsdauer von 30 Tagen unverändert blieb. Dies bedeutet, daß die Aktivität des Katalysators bei der er-
findungsgemäßen Betriebsweise konstant blieb.

25 25 Die Katalysatorschüttung hatte ein Volumen von rd. 1,6 l und reichte im Reaktor etwa 130 cm hoch. Der Katalysator, der aus Strangpreßlingen von 4 mm Durchmesser und 3 bis 6 mm Höhe bestand, wurde vor der Hydrierung in die aktive Form überführt. Hierzu wurden 3950 g der oxidischen Teilchen, (CoO, CuO, Mn₃O₄ und MoO₃) 48 Stunden lang in einem H₂/N₂-Strom auf 350°C erhitzt, wobei der Katalysator größtenteils in die metallische Form überging. Bezogen auf den Metallgehalt setzte sich der Katalysator aus 71 Gew.%
35

⁷ Co, 18,5 Gew.% Cu, 7,5 Gew.% Mn und 3 Gew.% Mo zu-
sammen.

Vergleichsversuch

⁵ Bei einer Temperatur von 200°C und einem Druck von
400 bar, aber sonst gleichen Bedingungen mußte der Modell-
betrachtung zufolge Flüssigphase zugegegen sein. Die
Ethanolausbeute betrug in diesem Falle nur 81 %, sank aber
¹⁰ bereits im Laufe von 5 Tagen auf 63 %.

¹⁵

²⁰

²⁵

³⁰

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ethanol durch Hydrierung von Essigsäure unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu einen überwiegend Cobalt enthaltenden Katalysator als Kontakt verwendet und daß man Essigsäure und Wasserstoff im Bereich von 210 bis 330°C und 10 bis 350 bar unter solchen Bedingungen durch den Reaktor leitet, daß sich hierbei keine flüssige Phase ausbildet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck 40 bis 120 bar und die Temperatur 230 bis 270°C beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Masse des Katalysators zu mindestens 50 Gew.% aus Cobalt, als Metall gerechnet, besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator neben Cobalt als weitere aktive Bestandteile Kupfer, Mangan, Molybdän und/oder Chrom (jeweils als Metall gerechnet) und/oder Phosphorsäure enthält..



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0100406

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 5112

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)
A	US-A-3 478 112 (K. ADAM et al.) * Anspruch *	1,2,4	C 07 C 31/08 C 07 C 29/136
A,D	--- DE-A-1 921 848 (GULF RESEARCH & DEVELOPMENT) * Ansprüche 1, 8 *	1,2,4	
A,D	--- DE-A-2 321 101 (BASE) * Anspruch 1 *	1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 5)
			C 07 C 29/136 C 07 C 31/08
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchepost BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 05-09-1983	Prüfer KNAACK M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A : technologischer Hintergrund			
O : nichttechnologische Offenbarung			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.